Supporting Information for *Univ. Chem.* doi: 10.3866/PKU.DXHX202205027

烯丙基正离子旋转异构反应的计算化学实验设计

王亚妮，张学鹏*
陕西师范大学化学化工学院，西安 710119

Investigations on Allyl Cation Rotational Isomerism: A Computational Experiment Design

Ya'ni Wang, Xue-Peng Zhang *
School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

*通讯作者，Email: zhangxp@snnu.edu.cn

1 结构优化计算的输入文件

此烯丙基正离子旋转异构反应的计算化学实验中，我们通过 GaussView 软件完成了各分子初始结构的建模和计算输入文件的编辑，如下所示是各分子进行结构优化计算的输入文件，其中包括计算类型、计算方法、分子的笛卡尔坐标以及电荷和自旋多重态信息。

RC 分子：

```
%chk=RC.chk
# opt freq B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

RC

1 1
C -0.03533930 0.39860630 -0.03613898
C -1.24491600 -0.17208500 0.04653900
C 1.06237711 -0.22753847 0.51826287
H -1.35964405 -1.11327540 0.54242015
H -2.09604394 0.31340406 -0.38332331
H 0.07938878 1.33979661 -0.53202027
H 2.02823313 0.22816279 0.45224389
H 0.94764903 -1.16872879 1.01414416

1 2 2.0 3 1.0 6 1.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8
```

TS1 分子：

%chk=TS1.chk
opt=(calcfc,ts,noeigen) freq B3LYP/6-31G(d,p) Pop=NPA geom=connectivity

TS1

1 1
C -0.03507349 0.47220936 0.00000000
C -1.18778700 -0.21105600 0.00000000
C 1.32027727 0.20895807 0.00000000
H -1.19851500 -1.29831800 0.00000000
H -2.14926300 0.29567700 0.00000000
H 0.51974711 1.52687660 0.00000000
H 1.87795033 0.10064061 -0.92650945
H 1.87370579 0.10146504 0.92969248

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

IM1 分子：

%chk=IM1.chk
opt freq B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

IM1

1 1
C -0.07843500 -0.02714500 0.02999200
C -1.34589900 -0.05027900 0.01743400
C 1.32170100 0.04844100 -0.03002100
H -1.88354400 -0.95080000 0.33241800
H -1.93593400 0.81558100 -0.29645300
H 1.46903800 1.09079100 -0.40774500
H 1.75939200 -0.61511400 -0.78303200
H 1.81308300 0.00464400 0.94757100

1 2 2.0 3 1.5
2 4 1.0 5 1.0
3 6 1.0 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

TS2 分子：

%chk=TS2.chk
opt=(calcfc,ts,noeigen) freq B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

TS2

1 1
C -0.10787400 -0.02651600 0.00011200
C -1.38127300 0.00419200 -0.00006400
C 1.34209219 -0.01661447 0.00016754
H -1.95687900 -0.92900800 -0.00070900
H -1.93635300 0.94825900 0.00066100
H 1.58187145 1.06717458 -0.00251567
H 1.78175878 -0.43395869 -0.92968035
H 1.78156611 -0.43177324 0.93108422

1 2 2.0 3 1.5
2 4 1.0 5 1.0
3 6 1.0 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

IM2 分子：

%chk=IM2.chk
opt freq B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

IM2

1 1
C -0.10761600 -0.02772900 0.00004900
C -1.37461300 0.00424200 -0.00001900
C 1.29650400 -0.01763700 0.00005000
H -1.92668300 0.94840600 0.00006000
H -1.95093000 -0.92688800 -0.00003200
H 1.52945600 1.07370000 -0.00121900
H 1.73116100 -0.42507300 -0.91866600
H 1.73134400 -0.42339900 0.91937700

1 2 2.0 3 1.5
2 4 1.0 5 1.0
3 6 1.0 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

TS3 分子：

%chk=TS3.chk
opt=(calcfc,ts,noeigen) freq B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

TS3

1 1
C 0.03555700 0.11561100 -0.03926000
C 1.33339400 -0.08162900 0.00766600
C -1.30432100 -0.12851000 -0.00092500
H 1.98997433 0.75331037 0.23852346
H 1.76814979 -1.06899992 -0.09366775
H -0.42132300 1.20449200 0.13274700
H -1.77228700 -0.57044700 0.88245500
H -1.95720900 0.25956500 -0.78399100

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

PC 分子：

%chk=PC.chk
opt freq B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

PC

1 1
C 0.01722600 0.19511600 0.02734100
C 1.33339400 -0.10608100 -0.01375500
C -1.31653000 -0.18353000 -0.00524300
H 2.04661263 0.70391771 0.06961122
H 1.71136189 -1.12573752 0.01659680
H -0.01857900 1.36320300 0.17221600
H -2.04816890 0.62335808 0.19438108
H -1.68456035 -1.12324711 -0.44859519

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

使用半经验 PM6 方法和从头算 HF 方法优化 TS1 分子的结构，进行方法对比时，其输入文件如下所示。

TS1-PM6 分子：

```
%chk=TS1-PM6.chk
# opt=(calcfc,ts,noeigen) freq PM6 geom=connectivity

TS1-PM6

1 1
C -0.03507349 0.47220936 0.00000000
C -1.18778700 -0.21105600 0.00000000
C 1.32027727 0.20895807 0.00000000
H -1.19851500 -1.29831800 0.00000000
H -2.14926300 0.29567700 0.00000000
H 0.51974711 1.52687660 0.00000000
H 1.87795033 0.10064061 -0.92650945
H 1.87370579 0.10146504 0.92969248

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8
```

TS1-HF 分子：

%chk=TS1-HF.chk
opt=(calcfc,ts,noeigen) freq HF/6-31G(d) geom=connectivity

TS1-HF

1 1
C -0.03507349 0.47220936 0.00000000
C -1.18778700 -0.21105600 0.00000000
C 1.32027727 0.20895807 0.00000000
H -1.19851500 -1.29831800 0.00000000
H -2.14926300 0.29567700 0.00000000
H 0.51974711 1.52687660 0.00000000
H 1.87795033 0.10064061 -0.92650945
H 1.87370579 0.10146504 0.92969248

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

2 过渡态 IRC 计算的输入文件

将优化完成的过渡态结构保存为新的输入文件，执行 IRC 计算，如下所示是 **TS1** 和 **TS2** 分子的 IRC 计算输入文件。

TS1 分子：

```
%chk=TS1-IRC.chk
# IRC=(calcfc,maxpoints=200) B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

TS1-IRC

1 1
C -0.03547700 0.11515700 0.04251500
C -1.33855200 -0.08075600 -0.00886200
C 1.30788800 -0.12851700 0.00037800
H -1.74939600 -1.02134300 0.35403700
H -2.02601200 0.69958400 -0.31970400
H 0.43169100 1.19740500 -0.13513000
H 1.77518800 -0.57473200 -0.88365000
H 1.96537700 0.26378000 0.78026500

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8
```

TS2 分子：

%chk=TS2-IRC.chk
IRC=(calcfc,maxpoints=200) B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

TS2-IRC

1 1
C -0.10923000 0.00012800 0.01810300
C -1.38232200 -0.00000200 -0.00219200
C 1.30184800 -0.00000900 0.01449300
H -1.94763200 -0.93888800 -0.00859600
H -1.94830800 0.93844500 -0.00861400
H 1.75585900 -0.00038300 1.00902200
H 1.63937500 0.86652700 -0.58685600
H 1.63892600 -0.86640800 -0.58738200

1 2 2.0 3 1.5
2 4 1.0 5 1.0
3 6 1.0 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

TS3 分子：

%chk=TS3-IRC.chk
IRC=(calcfc,maxpoints=200) B3LYP/6-31G(d,p) geom=connectivity

TS3-IRC

1 1
C 0.03553300 0.11488400 -0.04291900
C 1.33850700 -0.08068200 0.00906400
C -1.30784800 -0.12843100 -0.00029300
H 2.02556700 0.70010300 0.31970800
H 1.74978300 -1.02103500 -0.35397100
H -0.43190600 1.19701900 0.13499700
H -1.77479500 -0.57411800 0.88419000
H -1.96580400 0.26340300 -0.78003700

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

3 单点能计算的输入文件

各分子的结构优化计算完成后，将优化后的各反应分子的结构保存为新的输入文件，进行高精度单点能计算，其输入文件的内容如下所示。此外，Gaussian 软件计算得到的热力学值的单位是 Hartree，需要转换为 $kJ \cdot mol^{-1}$，能量转换公式为 1 Hartree = 2625.5 $kJ \cdot mol^{-1}$。

RC 分子：

```
%chk=RC-SP.chk
# B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity

RC-SP

1 1
C 0.00000000 0.49400800 0.00000000
C -1.19080800 -0.21151800 0.00000000
C 1.19083000 -0.21133900 0.00000000
H -1.20379000 -1.30047100 0.00000000
H -2.15364100 0.29640800 0.00000000
H -0.00021200 1.58016700 0.00000000
H 2.15328600 0.29724300 0.00000000
H 1.20422800 -1.30025200 0.00000000

1 2 2.0 3 2.0 6 1.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8
```

TS1 分子：

%chk=TS1-SP.chk
B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity

TS1-SP

1 1
C -0.03547700 0.11515700 0.04251500
C -1.33855200 -0.08075600 -0.00886200
C 1.30788800 -0.12851700 0.00037800
H -1.74939600 -1.02134300 0.35403700
H -2.02601200 0.69958400 -0.31970400
H 0.43169100 1.19740500 -0.13513000
H 1.77518800 -0.57473200 -0.88365000
H 1.96537700 0.26378000 0.78026500

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

IM1 分子：

%chk=IM1-SP.chk
B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity

IM1-SP

1 1
C 0.10787400 -0.02651600 -0.00011200
C 1.38127300 0.00419200 0.00006400
C -1.30203700 -0.01688800 -0.00016600
H 1.95687900 -0.92900800 0.00070900
H 1.93635300 0.94825900 -0.00066100
H -1.54304900 1.07247300 0.00253100
H -1.73653600 -0.42932700 0.91875300
H -1.73630300 -0.42712700 -0.92005100

1 2 2.0 3 1.5
2 4 1.0 5 1.0
3 6 1.0 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

TS2 分子：

%chk=TS2-SP.chk
B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity

TS2-SP

1 1
C -0.10923000 0.00012800 0.01810300
C -1.38232200 -0.00000200 -0.00219200
C 1.30184800 -0.00000900 0.01449300
H -1.94763200 -0.93888800 -0.00859600
H -1.94830800 0.93844500 -0.00861400
H 1.75585900 -0.00038300 1.00902200
H 1.63937500 0.86652700 -0.58685600
H 1.63892600 -0.86640800 -0.58738200

1 2 2.0 3 1.5
2 4 1.0 5 1.0
3 6 1.0 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

IM2 分子：

%chk=IM2-SP.chk
B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity

IM2-SP

1 1
C -0.10790300 -0.02674200 0.00002500
C -1.38113800 0.00416200 -0.00000900
C 1.30193200 -0.01687400 0.00002700
H -1.93516500 0.94889800 0.00004700
H -1.95786500 -0.92826900 -0.00003600
H 1.54298100 1.07242400 -0.00056900
H 1.73629600 -0.42853100 -0.91921700
H 1.73640900 -0.42780200 0.91952000

1 2 2.0 3 1.5
2 4 1.0 5 1.0
3 6 1.0 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

TS3 分子：

%chk=TS3-SP.chk
B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity

TS3-SP

1 1
C 0.03553300 0.11488400 -0.04291900
C 1.33850700 -0.08068200 0.00906400
C -1.30784800 -0.12843100 -0.00029300
H 2.02556700 0.70010300 0.31970800
H 1.74978300 -1.02103500 -0.35397100
H -0.43190600 1.19701900 0.13499700
H -1.77479500 -0.57411800 0.88419000
H -1.96580400 0.26340300 -0.78003700

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

PC 分子：

%chk=PC-SP.chk
B3LYP/6-311+G(d,p) geom=connectivity

PC-SP

1 1
C -0.00000700 0.49401100 -0.00002200
C -1.19080700 -0.21140500 0.00000000
C 1.19080200 -0.21138300 0.00000600
H -2.15355900 0.29659300 0.00010400
H -1.20395300 -1.30036100 -0.00006000
H -0.00003500 1.58018000 -0.00000600
H 2.15357800 0.29658800 0.00003300
H 1.20404000 -1.30034000 0.00002700

1 2 2.0 3 2.0 6 1.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8

4 原子电荷计算的输入文件

TS1 分子的 Mulliken 电荷在结构优化时由 Gaussian 系统默认计算，NPA 电荷在结构优化时通过 Pop = NPA 关键词进行计算，其 MK 电荷则在结构优化完成后，将其保存为新的输入文件，单独进行计算，其输入文件如下所示。

TS1-MK：

```
%chk=TS1-MK.chk
# B3LYP/6-31G(d,p) Pop=MK geom=connectivity

TS1-MK

1 1
C -0.03547700 0.11515700 0.04251500
C -1.33855200 -0.08075600 -0.00886200
C 1.30788800 -0.12851700 0.00037800
H -1.74939600 -1.02134300 0.35403700
H -2.02601200 0.69958400 -0.31970400
H 0.43169100 1.19740500 -0.13513000
H 1.77518800 -0.57473200 -0.88365000
H 1.96537700 0.26378000 0.78026500

1 2 2.0 3 2.0
2 4 1.0 5 1.0
3 7 1.0 8 1.0
4
5
6
7
8
```

5 结果分析

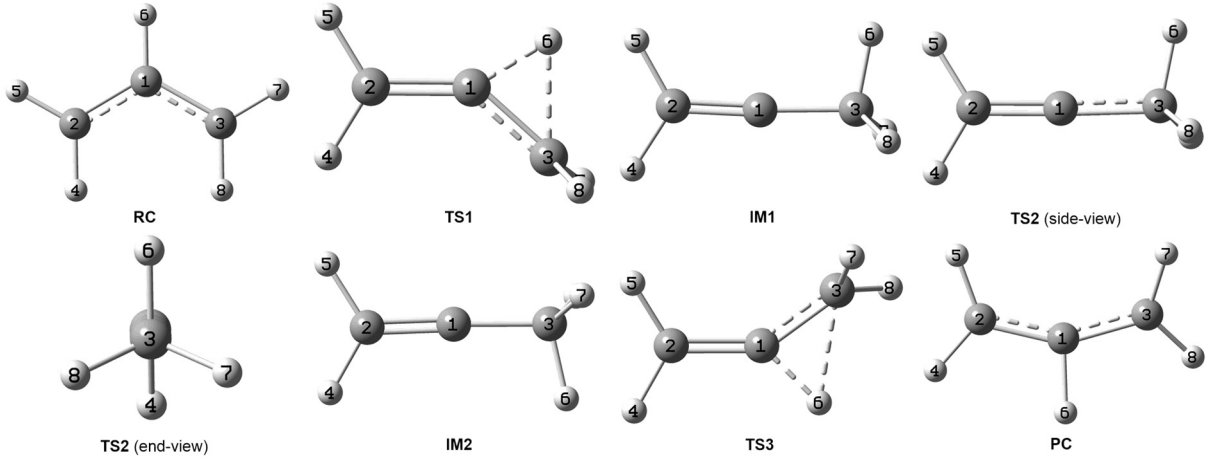

图 S1 各反应分子的初始结构示意图